



特許 (1000円)

商

許 願 (A)

昭和46年5月20日

特許庁長官 殿

1. 発明の名称

硬化可能なエポキシ樹脂組成物

2. 発明者

住所 千葉県千葉市幸町2丁目10

氏名 吉川 俊夫 (ほか1名)

3. 特許出願人

郵便番号 755

住所 山口県宇部市西本町1丁目12番32号

名称 (020)宇部興産株式会社

代表者 中 安 閑

4. 代理人

郵便番号 114

住所 東京都北区滝野川4丁目39番14号

(電話 東京916局1983番)

氏名 (6309)井理士 田 中 博 次

46 062977

方 登



明 細 書

1. 発明の名称

硬化可能なエポキシ樹脂組成物

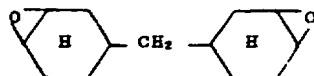
2. 特許請求の範囲

メチレンビス(3,4-エポキシシクロヘキサン)とポリカルボン酸無水物とからなる硬化可能なエポキシ樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

この発明は、メチレンビス(3,4-エポキシシクロヘキサン)とポリカルボン酸無水物とからなる硬化可能なエポキシ樹脂組成物に関する。

新規なこの発明の組成物のうちの1つの成分であるメチレンビス(3,4-エポキシシクロヘキサン)は、次の化学式で表わすことができる。



ヒドロフタル酸、無水シクロペンタンテトラカルボン酸などがあるが、これらに限定するわけではない。

ポリカルボン酸無水物の使用量は、メチレンビス(3,4-エポキシシクロヘキサン)100重量部当たり、好適には10~200重量部がよい。

ポリカルボン酸無水物は、メチレンビス(3,4-エポキシシクロヘキサン)の硬化剤となるのであるが、さらに硬化促進剤として公知の化合物、例えば第三級アミン、その塩またはポリオールなどを使用することができる。この硬化促進剤の具体例には、ベンジルジメチルアミン、2,4,6-トリリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、2-(ジメチルアミノメチル)フェノール、α-メチルベンジルジメチルアミン、2,4,6-トリリス(ジメチルアミノメチル)フェノールのトリ-2-エチルヘキシル酸塩、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、トリメチレングリコ

(3)

W-7型底開ラネーニツケル触媒5gを加え、内容積500mlのオートクレープ中で、水素初圧100%^(b)、反応温度180℃で3時間水素添加を行なつた。

反応物から触媒をろ別し、さらに溶媒のメタノールを留去して白色固体の4,4'-メチレンジ(シクロヘキサノール)105g(0.5モル)を得た。

得られた4,4'-メチレンジ(シクロヘキサノール)を濃硫酸1gの存在下、20mmHgで160℃(浴温)に加熱して脱水反応を行なわせて、4,4'-メチレンジ(シクロヘキセン)および反応水を留出物として得た。留出物から水層を除去し、減圧蒸留して精製4,4'-メチレンジ(シクロヘキセン)75g(0.43モル)を得た。沸点は94℃(1mmHg)であつた。

4,4'-メチレンジ(シクロヘキセン)88g(0.5モル)を過安息香酸1.1モルを含むジエチルエーテル溶液500ml中に20~40℃で60分かけて滴下し、滴下終了後さらに30℃で4時

(5)

ール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、グリセリン、ポリグリセリン、ペンタエリトリット、ポリビニルアルコール、シクロヘキサジオール、3,5-ジヒドロキシトルエン、レゾルシノール、カテコール、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンなどがある。

硬化促進剤の使用量は、メチレンビス(3,4-エポキシシクロヘキサン)100重量部当たり、好適には0.1~100重量部がよい。

この発明の組成物は、50~300℃の温度で1~48時間加熱することによつて特に熱変形温度が高く、耐薬品性(特に耐アルカリ性)にすぐれた硬化物となる。

次にこの発明の実施例を示す。

実施例1

(メチレンビス(3,4-エポキシシクロヘキサン)の合成)

4,4'-メチレンジフェノール100g(0.5モル)を100mlのメタノールに溶かし、これに

(4)

間攪拌した。重炭酸ナトリウム水溶液で生成した安息香酸を抽出し、残液を水洗した後、エーテルを留去し、釜残を減圧蒸留して130~140℃/1mmHgの留分としてメチレンビス(3,4-エポキシシクロヘキサン)94g(0.43モル)を得た。元素分析値は、C₁₂H₂₀O₂として、計算値 C:75.00%、H:9.62%、実測値 C:75.78%、H:9.85%であつた。またエポキシ当量は、計算値104、実測値114であつた。

[硬化物の製造]

メチレンビス(3,4-エポキシシクロヘキサン)100部(重量、以下同様)、無水ヘキサヒドロフタル酸80部およびエチレングリコール6部を均一に溶解し、予め加熱しておいた型に注ぎ込んで70℃で30分間減圧下に保つて脱気を行なつた。その後引き続いて130℃で3時間および180℃で5時間加熱し硬化させた。

硬化物の物性を第1表に示した。

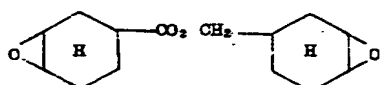
表中、熱変形温度(℃)はJIS C-2241に従

第 1 表

つて、また曲げ強度 (kg/cm^2)、曲げ弾性率、誘電率、誘電正接、表面絶縁抵抗 (Ω)、体積絶縁抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)および吸水率は JIS K-6911に従つて測定した。パーコール硬度は、25℃の温度でパーコール硬度計 GYZ 934-1 を使用して測定した。また耐薬品性は、130℃で3時間浸漬後の重量変化をもで示した。

比較例 1

メチレンビス (3,4-エポキシシクロヘキサンの) の代りに類似構造の 3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート [沸点 198℃/5mmHg、エポキシ当量 134~140、商品名テツソノックス CX-221 (テツソ株式会社製)]



を使用した他は実施例 1 と同様に実施した。

硬化物の物性を、実施例 1 のそれと比較して第 1 表に示した。

(7)



実施例 2

メチレンビス (3,4-エポキシシクロヘキサン) 100部、無水フタル酸 45部およびエチレングリコール 6部を均一に加熱溶解し、予め加熱しておいた型に注ぎ込み 90℃で30分間脱気した。その後引き続いて 110℃で1時間および 150℃で8時間加熱し硬化させた。

得られた硬化物の熱変形温度は 145℃であつた。

実施例 3

メチレンビス (3,4-エポキシシクロヘキサン) 100部、無水メチルナジック酸 85部およびエチレングリコール 6部を均一に加熱溶解し、予め加熱しておいた型に注ぎ込み 70℃で30分間脱気した。ついでこれを 140℃で3時間および 200℃で6時間加熱し硬化させた。硬化物の熱変形温度は 192℃であつた。

実施例 4

メチレンビス (3,4-エポキシシクロヘキサン) 100部、無水ヘキサヒドロフタル酸 80部、

(9)

	実施例 1	比較例 1
熱変形温度 (°C)	203	163
曲げ強度 (kg/cm^2)	117	148
曲げ弾性率	385	375
パーコール硬度	438	387
誘電率	308	335
誘電正接	105×10^{-2}	1.26×10^{-2}
表面絶縁抵抗 (Ω)	581×10^8	5.79×10^{10}
体積絶縁抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	1130×10^8	5.83×10^{10}
吸水率	063	096
耐薬品性		
10% NaOH 水溶液	-005	-382
10% H ₂ SO ₄ 水溶液	+008	+014

(8)



エチレングリコール 6部およびベンジルジメチルアミン 1部を均一に加熱溶解し、予熱しておいた型に注ぎ込んで 70℃で30分間脱気した。ついでこれを 130℃で1時間および 180℃で3時間加熱し硬化させた。硬化物の熱変形温度は 198℃であつた。

実施例 5

メチレンビス (3,4-エポキシシクロヘキサン) 100部、無水ヘキサヒドロフタル酸 60部およびエチレングリコール 6部を均一に加熱溶解し、予熱しておいた型に注ぎ込んで 70℃で30分間脱気した。ついでこれを 130℃で3時間および 180℃で5時間加熱し硬化させた。硬化物の熱変形温度と無水ヘキサヒドロフタル酸の使用量との関係は、第 2 表に示したとおりであつた。

比較例 2

メチレンビス (3,4-エポキシシクロヘキサン) の代りに類似構造の 3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサ

00

ンカルボキシレートを使用した他は実施例5と同様に実施した。

硬化物の熱変形温度と無水ヘキサヒドロフタル酸の使用量との関係を、実施例5のそれと比較して第2表に示した。

第2表

	無水ヘキサヒドロ フタル酸使用量 (部)	硬化物の 熱変形温度 (°C)
実施例 5	60	188
	80	203
	100	196
	120	171
比較 例 2	60	155
	80	163
	100	150
	120	132

特許出願人 宇部興産株式会社

代理人 弁理士 田中博次

(11)

5 添付書類の目録

- | | |
|----------|----|
| (1) 明細書 | 1通 |
| (2) 委任状 | 1通 |
| (3) 願書副本 | 1通 |

6 前記以外の発明者

住所 千葉県市原市山本4-4-4
氏名 半見 勝彦

以上